

Фрагментация многоатомных ионов, образующихся при захвате электронов у молекул бутана и изобутана ионами keV-энергий

© В.В. Афросимов,¹ А.А. Басалаев,¹ Е.А. Березовская,² М.Н. Панов,¹ О.В. Смирнов,¹ А.В. Тулуб²

¹ Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
194021 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет,
198504 Санкт-Петербург, Россия
e-mail: a.basalaev@mail.ioffe.ru

(Поступило в Редакцию 10 мая 2006 г.)

Исследованы процессы фрагментации, сопровождающей потерю различного числа электронов молекулами бутана и изобутана (C_4H_{10}) при их столкновениях с налетающими ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} в keV-диапазоне энергий. Методом функционала электронной плотности (DFT) для молекул алканов C_nH_{2n+2} и для их ионов $C_nH_{2n+2}^+$ выполнены квантово-химические расчеты межатомных расстояний и полной энергии электронов при исходной геометрии ионизируемой молекулы и геометрии основного состояния иона, а также энергий разрыва межатомных связей при образовании различных ионов-фрагментов. Проведено сопоставление затрат энергии, необходимых для осуществления процессов фрагментации, с вероятностями этих процессов. Показано, что относительные сечения образования ионов-фрагментов в основном определяются соответствующими затратами энергии. Однако значительное влияние на сечение процессов оказывает исходная пространственная структура молекул-изомеров C_4H_{10} , а также количество разрываемых и возникающих новых межатомных связей при образовании каждого из ионов-фрагментов.

PACS: 34.70.+e; 82.30.Fi

Введение

Настоящая работа посвящена изучению процессов фрагментации ионов бутана и изобутана, образующихся в результате захвата различного количества электронов у соответствующих молекул при их взаимодействии с ионами keV-энергий. Данные о масс-спектрах ионов-фрагментов представляют интерес для выяснения вероятностей основных каналов диссоциации и закономерностей разрыва межатомных связей при ионизации многоатомных молекул. Использование изомеров в эксперименте целесообразно для изучения влияния пространственной структуры молекулы на процессы фрагментации [1,2].

Взаимодействие молекул органических веществ с ионами представляет интерес для ряда приложений. В частности, исследования взаимодействия протонов с различными молекулами углеводов важны для протонной терапии [3]. В последнее время наметился интерес к использованию в этой области многозарядных ионов углерода. Была отмечена их высокая эффективность и биологическая предпочтительность [4,5]. Однако для понимания роли вторичных химических реакций, вызванных процессом фрагментации исходной многоатомной молекулярной структуры, необходимо определять вероятность образования различных фрагментов и решать связанную с этим вопросом задачу теоретического предсказания вероятности разрыва химических связей в определенных участках ионизируемых молекул. Наибольшее число работ посвящено исследованию взаимодействия электронов и фотонов с простейшим из

алканов — молекулой метана [6]. В более сложных алканах увеличивается разнообразие продуктов их фрагментации, но тем не менее в вероятностях их образования проявляются определенные закономерности, которые исследуются в настоящей работе на примере молекул бутана и изобутана.

Потеря электронов молекулами во время их взаимодействия с ионами при больших энергиях столкновений обусловлена процессом ионизации, а при медленных столкновениях — процессом захвата электронов ионами. В обоих случаях процессы фрагментации происходят в молекулярном ионе, имеющем геометрию исходной нейтральной молекулы, поскольку характерное время фрагментации ($\tau_1 \sim 10^{-13} - 10^{-14}$ s) [7,8] много больше, чем процессов ионизации (τ_i) или захвата (τ_c), происходящих за время столкновения ($\tau \sim 10^{-15} - 10^{-16}$ s).

В случае многократной ионизации сложных молекул возможно образование нескольких заряженных частиц-фрагментов. При этом многозарядные молекулярные ионы, первоначально образующиеся с малыми кинетическими энергиями, являются источником энергичных легких фрагментов, возникающих при разлете под действием кулоновских сил, что приводит к химическим реакциям в облучаемой среде, изменяет ее параметры и зачастую важно с практической точки зрения.

Методика эксперимента

Для проведения исследований была использована экспериментальная методика, описанная в работе [9]. Хорошо коллимированный монокинетический пучок ионов

(H^+ , He^{2+} или Ar^{6+}) с энергией $10.5 \times z$ keV (z — заряд налетающего иона) пересекал эффузионную струю молекул C_4H_{10} , имеющую в области пересечения с ионным пучком диаметр ~ 3 мм. Пересечение ионного пучка и молекулярной струи происходило в области однородного электрического поля напряженностью 130 V/cm. Это электрическое поле вытягивало ионы, образовавшиеся в столкновении с налетающими ионами, в ионно-оптическую систему времяпролетного масс-анализатора. Расчеты, выполненные при конструировании анализатора, показали, что в этих условиях ионно-оптическая система может обеспечивать полный сбор ионов отдачи с начальной энергией до ~ 5 eV. Ионы, пройдя оптическую систему масс-анализатора, имели энергию 2.5 keV, дополнительно ускорялись напряжением 14 kV и регистрировались детектором в счетном режиме. Благодаря дополнительному ускорению достигалась высокая и практически одинаковая эффективность регистрации ионов различной массы и заряда. Сигналы с детектора использовались как сигналы „стоп“ в стандартной стартовой системе регистрации ионов-фрагментов молекулы времяпролетным масс-анализатором.

Зарядовое состояние налетающего иона после столкновения определялось с помощью электростатического анализатора, и импульсы регистрирующих их детекторов использовались в качестве сигнала „старт“ для регистрации времяпролетным анализатором спектра ионов-фрагментов, образовавшихся в отдельном акте столкновения налетающего иона с молекулой.

В исследуемом диапазоне скоростей налетающих ионов (0.2–0.6 а.е.) основными по величине сечения процессами удаления электронов из молекулы являются процессы захвата электронов налетающим ионом. В связи с тем что исследуемые молекулы состоят из атомов легких элементов, сечения процессов захвата с ионизацией, обусловленные образованием молекулярных ионов в возбужденном автоионизационном состоянии, должны быть относительно невелики. Поэтому изменение зарядового состояния налетающего иона, захватившего электроны, практически определяет зарядовое состояние молекулярного иона, образующегося в том же акте столкновения.

Выбор модели и расчет параметров молекул и молекулярных ионов

Анализ экспериментальных данных по взаимодействию иона с молекулой требует решения двух задач. Первая из них связана с расчетом вероятности переноса заряда между сталкивающимися частицами, вторая — с последующими процессами в образовавшемся молекулярном ионе, которые вызваны тем, что при своем образовании он приобретает некоторый запас энергии, который и определяет возможность реализации различных каналов и относительные вероятности последующей фрагментации иона.

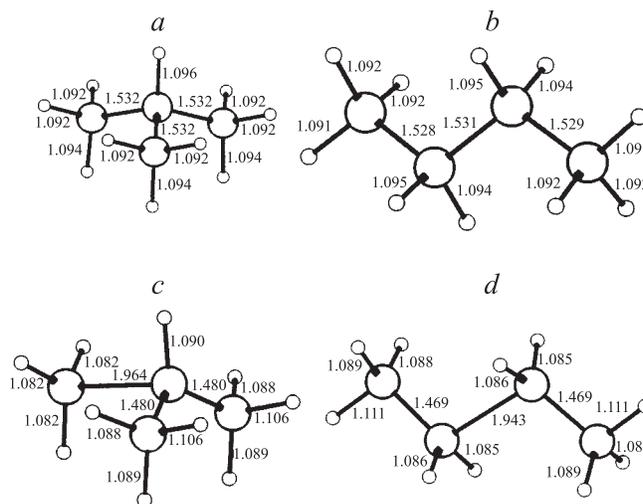


Рис. 1. Геометрия молекул и однозарядных ионов изобутана (*a, c*) и бутана (*b, d*). Цифрами на рисунках указаны рассчитанные межатомные расстояния (в Å) для геометрии молекул и ионов в основных состояниях.

Для каждого из рассматриваемых каналов следует проследить на поверхности потенциальной энергии распадающегося молекулярного иона путь процесса фрагментации с целью выявления возможных активационных барьеров, которые существенны при оценке вероятности образования фрагментов. Расчет энергетических характеристик процесса является в этой связи необходимым элементом описания реакции.

Квантово-химические расчеты были выполнены методом функционала электронной плотности (DFT) в рамках стандартного пакета программы GAMESS 03 для нейтральных углеводородов C_nH_{2n+2} и для соответствующих катионов $C_nH_{2n+2}^+$ в базе 6-311G с двумя диффузными функциями ($2p, 2d$) при выборе функционала в виде, известном в литературе как B3LYP. Эта аббревиатура означает, что обменный функционал взят согласно Беке (B3), корреляционный функционал — согласно приближению Ли-Янга-Парра (LYP). Геометрия и межатомные расстояния (длины связи) оптимизированных молекулярных структур приведены на рис. 1 (*a* и *c* — молекула и однозарядный ион изобутана $i-C_4H_{10}$, *b* и *d* — молекула и ион бутана $n-C_4H_{10}$). Длины связи для молекулы $n-C_4H_{10}$, полученные в результате расчета, хорошо согласуются с имеющимися экспериментальными данными [10] ($r_{CH} = 1.117$ и $r_{CC} = 1.531$ Å). В работе [11] были выполнены расчеты параметров молекулярных ионов бутана и изобутана, и наряду с основной структурой, отвечающей глобальному минимуму полной энергии, был обнаружен дополнительно целый ряд локальных минимумов, незначительно отличающихся по энергии от основного состояния положительных ионов, но с различными длинами связей между атомами углерода. Длины связей между атомами углерода, вычисленные в работе [11] для configura-

Таблица 1. Полная энергия молекул и однозарядных молекулярных ионов алканов в приближении 6-311G(2d, 2p)/B3LYP

C_nH_{2n+2}	E_1 , а.у.	E_2 , а.у.	E_3 , а.у.	E_2-E_1 , eV	IP_v , eV	E_3-E_1 , eV	IP, eV
CH ₄	-40.5010371	-39.9837337	-40.0377877	14.08	13.6 ± 0.1	12.61	12.61
C ₂ H ₆	-79.7965753	-79.3498109	-79.3786402	12.16	12.1 ± 0.1	11.37	11.37
C ₃ H ₈	-119.0939556	-118.6719267	-118.7034149	11.48	11.5 ± 0.1	10.63	10.94
<i>n</i> -C ₄ H ₁₀	-158.3914478	-157.9859319	-158.0226390	11.03	11.2 ± 0.1	10.04	10.53
<i>i</i> -C ₄ H ₁₀	-158.3922629	-157.9838720	-158.0197173	11.11	11.2 ± 0.3	10.14	10.57

Примечание. E_1 — полная энергия молекул C_nH_{2n+2} , E_2 — полная энергия молекулярных ионов в геометрии нейтральных молекул, E_3 — полная энергия молекулярных ионов в геометрии основного состояния, IP — экспериментальные данные (рекомендованное значение) по потенциалам [10,12], IP_v — экспериментальные данные по вертикальным потенциалам ионизации [12].

ции, отвечающей глобальному минимуму на поверхности потенциальной энергии (*n*-C₄H₁₀⁺ — средняя связь $r_{CC} = 1.900$ и концевые $r_{CC} = 1.473$, *i*-C₄H₁₀⁺ — одна связь $r_{CC} = 1.916$ и две другие $r_{CC} = 1.481$ Å), хорошо согласуются с полученными в настоящей работе. Таким образом, потеря электрона молекулой изобутана, как видно из сравнения рис. 1, *a* и *c*, приводит к тому, что одна из C—C-связей удлиняется, а две другие несколько укорачиваются. В случае линейного бутана (рис. 1, *b* и *d*) удлиняется средняя C—C-связь и укорачиваются обе концевые C—C-связи.

Для проверки выбранного метода расчета помимо потенциалов ионизации молекул бутана были проведены расчеты потенциалов ионизации других простейших алканов, для которых существуют достаточно надежные экспериментальные данные. Величины потенциалов

ионизации вычислялись в двух вариантах. Первый — вертикальный потенциал ионизации IP_v , как разность полных энергий электронов молекулы и молекулярного иона в геометрии нейтральной молекулы, второй — адиабатический, как разность полных энергий электронов молекулы и молекулярного иона в основных состояниях.

Результаты расчетов приведены в табл. 1, и, как видно, они хорошо согласуются с экспериментальными данными [10,12]. Помимо потенциалов ионизации были вычислены значения энергии разрыва связей для различных каналов процесса фрагментации однозарядных ионов бутана и изобутана (табл. 2). Эти значения вычислялись как разности полных энергий при оптимизированной геометрии ионов. Выбор рассматриваемых процессов фрагментации обоих однозарядных молекулярных ионов был ограничен процессами с минимальным количеством возможных нейтральных фрагментов, т.е. процессов, требующих минимальной энергии для своего осуществления.

Таблица 2. Затраты энергии, необходимые для осуществления различных процессов фрагментации однозарядных ионов бутана и изобутана

№	Процессы фрагментации иона C ₄ H ₁₀ ⁺	Энергия процесса, eV	
		<i>n</i> -C ₄ H ₁₀ ⁺	<i>i</i> -C ₄ H ₁₀ ⁺
1	C ₄ H ₉ ⁺ + H	1.53	0.84
2	C ₄ H ₈ ⁺ + H ₂	0.10	0.18
3	C ₄ H ₈ ⁺ + 2H	4.88	4.96
4	C ₄ H ₇ ⁺ + H ₂ + H	2.54	3.01
5	C ₃ H ₇ ⁺ (CH ₃ CHCH ₃) ⁺ + CH ₃	0.92	0.84
6	C ₃ H ₆ ⁺ (CH ₃ CHCH ₂) ⁺ + CH ₃ + H	4.93	4.85
7	C ₃ H ₆ ⁺ (CH ₃ CHCH ₂) ⁺ + CH ₄	0.08	0
8	C ₃ H ₅ ⁺ (CH ₂ CHCH ₂) ⁺ + CH ₃ + H ₂	2.64	2.56
9	C ₃ H ₄ ⁺ (CH ₂ CCH ₂) ⁺ + CH ₃ + H ₂ + H	6.84	6.76
10	C ₃ H ₄ ⁺ (CH ₂ CCH ₂) ⁺ + CH ₄ + H ₂	1.99	1.91
11	C ₃ H ₃ ⁺ (CH ₂ CCH) ⁺ + CH ₃ + 2H ₂	5.42	5.34
12	C ₂ H ₆ ⁺ + C ₂ H ₄	2.26	2.18
13	C ₂ H ₅ ⁺ + C ₂ H ₅	1.77	1.69
14	C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₃ + CH ₂	6.26	6.18
15	C ₂ H ₄ ⁺ + C ₂ H ₅ + H	5.74	5.66
16	C ₂ H ₄ ⁺ + C ₂ H ₆	1.10	1.02
17	C ₂ H ₃ ⁺ + 2CH ₃ + H	8.54	8.46
18	C ₂ H ₃ ⁺ + C ₂ H ₅ + H ₂	4.37	4.29
19	C ₂ H ₃ ⁺ + C ₂ H ₄ + CH ₃	3.70	3.62
20	C ₂ H ₂ ⁺ + C ₂ H ₅ + H ₂ + H	8.85	8.77
21	CH ₃ ⁺ + C ₃ H ₇	3.45	3.37

Результаты и их обсуждение

Однозарядные молекулярные ионы

На рис. 2 приведены типичные масс-спектры ионов отдачи, образующихся при захвате одного электрона ионами H⁺, He²⁺ и Ar⁶⁺ с энергией $E = 10.7 \times z$ keV (где z — заряд иона) у молекул бутана. Несмотря на различную потенциальную энергию квазимолекулярных систем ион-молекула, образующихся в процессе столкновения, отличия в масс-спектрах ионов отдачи незначительны, и, как видно из приведенных спектров, потеря электрона молекулой бутана приводит с высокой вероятностью к ее фрагментации. В табл. 3 приведены данные по относительным сечениям образования различных однозарядных ионов-фрагментов, образовавшихся при потере электрона молекулами бутана в результате захвата одного электрона ионами H⁺, He²⁺ и Ar⁶⁺ и при ионизации молекул бутана электронами с энергией 50 [13] и 200 eV [14]. Как видно из приведенных данных, относительные сечения основных процессов фрагментации слабо зависят от способа ионизации молекулы, что наблюдалось нами и ранее при изучении фрагментации молекулярного

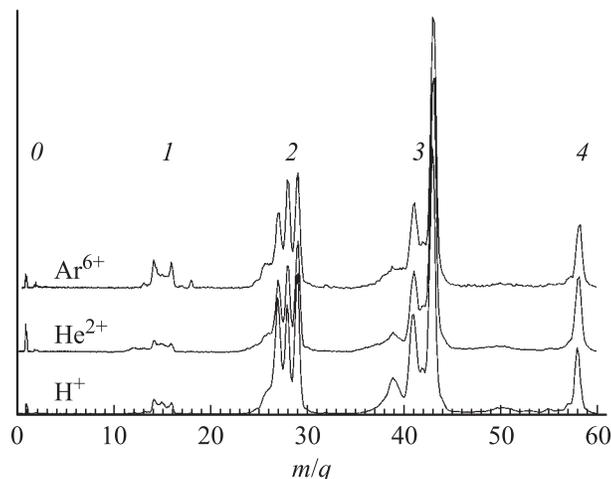


Рис. 2. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате одного электрона ионами у молекул бутана. H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} — налетающие ионы. Цифрами $k = 0-4$ обозначено положение групп ионов-фрагментов C_kH_n^+ . Все спектры нормированы на высоту основного по величине пика C_3H_7^+ . Для того чтобы избежать наложения спектров, спектры, соответствующие захвату электрона ионами He^{2+} и Ar^{6+} , сдвинуты по оси ординат.

иона фреона-12 [9]. Спектр ионов отдачи состоит из пяти групп ионов, образующихся в различных процессах фрагментации промежуточного иона $\text{C}_4\text{H}_{10}^+$. В каждую из групп входят ионы, содержащие определенное число атомов углерода — от 4 до 0, а именно: C_4H_n^+ , C_3H_n^+ , C_2H_n^+ , CH_n^+ и H_n^+ , на рис. 2 эти группы отмечены соответствующими цифрами.

Основной по величине пик в масс-спектрах соответствует образованию иона C_3H_7^+ ($m/q = 43$) и может быть обусловлен процессом отрыва нейтрального фрагмента CH_3 за счет разрыва $\text{C}-\text{C}$ -связи на концах молекулы (рис. 1, *d*). В результате быстрой потери электрона, захваченного налетающим ионом ($\tau_c \ll \tau_f$), образующийся молекулярный ион оказывается в возбужденном колебательном состоянии с энергией $E_3 - E_2 = 0.98 \text{ eV}$ (табл. 1). Как показывают расчеты, этой энергии достаточно для отрыва метиловой группы, сопровождающегося перераспределением атомов водорода в заряженном фрагменте и образованием более энергетически выгодного изомера $(\text{CH}_3\text{CHCH}_3)^+$ (процесс 5 в табл. 2) вместо $(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2)^+$, который должен был бы образоваться при простом разрыве одной из концевых связей иона бутана. Возможные механизмы изомеризации, осуществляющейся непосредственно в процессе фрагментации молекулярного иона бутана, подробно анализировались в работе [11].

Основной пик сопровождается двумя интенсивными спутниками, содержащими нечетное число атомов водорода: C_3H_5^+ ($m/q = 41$) и C_3H_3^+ ($m/q = 39$). Образование этих спутников возможно за счет отрыва метиловой группы CH_3 с одновременным отрывом одной или двух пар атомов водорода и образованием в процессе

фрагментации молекул водорода (процессы 8 и 11 в табл. 2). В то же время образование иона с четным числом атомов водорода C_3H_6^+ ($m/q = 42$) оказывается значительно менее вероятным. Этот молекулярный ион C_3H_6^+ может образовываться за счет отрыва метиловой группы с одновременным удалением атома водорода (процесс 6) или за счет отрыва молекулы метана (процесс 7). В последнем случае требуется перераспределение атомов водорода в процессе фрагментации молекулярного иона, ведущее к ассоциации атома водорода метиловой группой. Процесс, аналогичный 7, рассматривался также в работе [15] при экспериментальном исследовании фрагментации ионов бутанола. Следует отметить, что в работе [15] авторы наблюдали именно процесс с отрывом молекулы метана, а не двух нейтральных фрагментов — метиловой группы и атома водорода, поскольку ионизация осуществляется фотонами с энергией вблизи порога появления, и процесс 6 энергетически невозможен. В случае захвата электрона ионом или ионизации электронным ударом с энергией электронов в районе максимума сечения ионизации возможно осуществление и процесса 6. Единственное, что указывает на предпочтительность процесса отрыва метана при фрагментации бутана, это близкая к нулю энергия процесса. Однако энергия осуществления более вероятных процессов (5 и 8) выше, т. е. не только энергетика определяет вероятность процесса фрагментации промежуточного молекулярного иона, последняя определяется, очевидно, также числом разрываемых связей и необходимостью образования новых.

Вторая группа ионов, идентифицированная как C_2H_n^+ , состоит в основном из трех основных пиков C_2H_5^+ , C_2H_4^+ и C_2H_3^+ . Ионы второй группы образуются при разрыве $\text{C}-\text{C}$ -связи в середине промежуточного молекулярного иона с возможной одновременной потерей одного или двух атомов водорода. Альтернативная идентификация этой группы как двухзарядных ионов $\text{C}_4\text{H}_n^{2+}$ была отвергнута, в первую очередь, из-за малой вероятности образования однозарядных ионов четвертой группы C_4H_n^+ . Принимая во внимание, что процессы третьей группы, связанные с отрывом метиловой группы на конце молекулы, обусловлены разрывом одной из двух эквивалентных концевых связей $\text{C}-\text{C}$, из приведенных в табл. 3 данных можно заключить, что вероятность разрыва центральной $\text{C}-\text{C}$ -связи даже несколько выше, чем концевой, несмотря на то что энергетически этот процесс менее выгоден, чем разрыв концевой связи с изомеризацией заряженного фрагмента (табл. 2). На наш взгляд, это объясняется увеличением длины центральной связи у промежуточного молекулярного иона (рис. 1) и отсутствием при разрыве центральной связи необходимости процессов перестройки конфигурации фрагментов.

Ионы первой CH_n^+ и нулевой H_n^+ групп образуются с малой вероятностью, и, возможно, их образование связано с процессом захвата с ионизацией, в котором в качестве промежуточного на первом этапе образуется

Таблица 3. Относительные сечения выхода различных однократно заряженных фрагментов молекулярных ионов бутана (в процентах от полного сечения процесса фрагментации), образующихся в процессах захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} и ионизации электронным ударом [13,14]

m/q	$\{C_nH_k\}^+$	$Ar^{6+} \rightarrow Ar^{5+}, \%$	$He^{2+} \rightarrow He^+, \%$	$H^+ \rightarrow H^0, \%$	$e^- 50 \text{ eV [7], } \%$	$e^- 200 \text{ eV [8], } \%$
58	$C_4H_{10}^+$	5.60	7.36	5.28	3.95	5.82
57	$C_4H_9^+$	0.83	0.83	0.81	0.87	0.78
56	$C_4H_8^+$	0.39	0.65	0.36	0.26	0.28
55	$C_4H_7^+$	0.39	0.16	0.70	0.36	0.32
54	$C_4H_6^+$	0.08	0.17	0.20	0.06	0.08
53	$C_4H_5^+$	0.39	0.23	0.48	0.32	0.26
52	$C_4H_4^+$	0.19	0.15	0.27	0.10	0.11
51	$C_4H_3^+$	0.25	0.36	0.53	0.42	0.37
50	$C_4H_2^+$	0.47	0.74	0.68	0.62	0.55
49	C_4H^+	0.40	0.71	0.58	0	0.26
48	C_4^+	0.47	0.32	0.35	0	0.11
43	$C_3H_7^+$	25.28	28.58	23.17	33.46	22.20
42	$C_3H_6^+$	4.39	4.10	3.53	4.08	3.74
41	$C_3H_5^+$	9.11	9.57	10.50	10.27	8.34
40	$C_3H_4^+$	2.78	1.13	2.06	0.75	0.76
39	$C_3H_3^+$	1.61	2.41	4.30	5.60	5.05
38	$C_3H_2^+$	1.65	1.11	1.48	0	0.95
37	C_3H^+	0.37	0.89	0.42	0	0.42
36	C_3^+	0.03	0.14	0.03	0	0.12
29	$C_2H_5^+$	10.90	10.79	12.13	14.32	10.65
28	$C_2H_4^+$	9.80	8.23	9.31	10.95	8.83
27	$C_2H_3^+$	8.67	7.83	11.19	13.86	12.79
26	$C_2H_2^+$	5.28	3.91	5.05	2.88	3.60
25	C_2H^+	0.38	0.80	0.41	0.23	0.42
24	C_2^+	0.09	0.37	0.04	0	0.10
16	CH_4^+	1.94	0.67	0.88	0.06	0
15	CH_3^+	2.81	1.40	2.16	3.50	6.27
14	CH_2^+	2.97	1.29	1.08	0.65	1.16
13	CH^+	0.44	0.59	0.39	0.19	0.39
12	C^+	0	0.83	0.10	0.10	0.22
3	H_3^+					0.08
2	H_2^+	0.39	0.31	0.18	0.19	0.56
1	H^+	1.68	3.37	1.36		4.40

двухзарядный ион $C_4H_{10}^{2+}$. Малая вероятность процессов фрагментации, в которых промежуточный однозарядный молекулярный ион распадается на легкий заряженный и тяжелый незаряженный фрагменты, объясняется тем, что эти процессы имеют более высокую пороговую энергию, чем процессы с образованием тяжелого заряженного и легкого нейтрального фрагментов (например, процессы 21 и 5). Низкая вероятность такого типа процессов при ионизации органических молекул электронным ударом экспериментально подтверждается масс-спектрометрическими исследованиями [13], относительно малая вероятность образования легких заряженных фрагментов наблюдалась, например, и при фрагментации однозарядных ионов фуллеренов [16,17].

На рис. 3 приведены типичные масс-спектры ионов отдачи, образующиеся при захвате одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} с энергией $E = 10.7 \times z \text{ keV}$ у молекул изобутана, а в табл. 4 — данные об относитель-

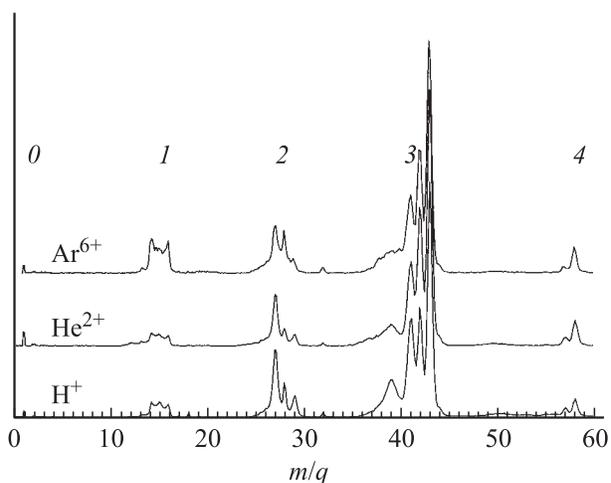


Рис. 3. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате одного электрона ионами у молекул изобутана. Обозначения аналогичны обозначениям на рис. 2.

Таблица 4. Относительные сечения выхода различных однократно заряженных фрагментов молекулярных ионов изобутана (в процентах от полного сечения процесса фрагментации), образующихся в процессах захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} , Ar^{6+} и ионизации электронным ударом [13]

m/q	$\{C_nH_k\}^+$	$Ar^{6+} \rightarrow Ar^{5+}$, %	$He^{2+} \rightarrow He^+$, %	$H^+ \rightarrow H^0$, %	$e^- 50\text{eV}$ [13], %
58	$C_4H_{10}^+$	2.64	2.81	2.55	1.85
57	$C_4H_9^+$	0.57	0.91	0.84	1.63
56	$C_4H_8^+$	0.09	0.08	0.42	0.18
55	$C_4H_7^+$	0.12	0.21	0.46	0.22
54	$C_4H_6^+$	0.19	0.03	0.13	0.04
53	$C_4H_5^+$	0.09	0.08	0.65	0.26
52	$C_4H_4^+$	0.04	0.26	0.83	0.09
51	$C_4H_3^+$	0.41	0.30	0.90	0.26
50	$C_4H_2^+$	0.42	0.59	0.59	0.26
49	C_4H^+	0.09	0.27	0.10	0.04
48	C_4^+	0.18	0.20	0.50	0.04
43	$C_3H_7^+$	24.57	29.40	24.81	45.40
42	$C_3H_6^+$	13.30	15.46	11.56	16.13
41	$C_3H_5^+$	9.51	10.65	12.36	15.34
40	$C_3H_4^+$	5.85	2.48	4.67	0.88
39	$C_3H_3^+$	4.27	5.90	6.44	4.92
38	$C_3H_2^+$	1.26	2.57	3.02	0.70
37	C_3H^+	0.81	0.78	1.04	0.26
36	C_3^+	0.21	0.60	0.54	0.04
29	$C_2H_5^+$	2.78	1.62	2.82	2.07
28	$C_2H_4^+$	3.80	2.14	3.17	0.62
27	$C_2H_3^+$	2.78	6.50	9.21	7.60
26	$C_2H_2^+$	2.64	2.43	2.09	0.44
25	C_2H^+	0.78	0.77	0.43	0.04
24	C_2^+	0.03	0.35	0	0
16	CH_4^+	4.21	1.34	1.44	0.04
15	CH_3^+	7.03	3.42	4.39	0.44
14	CH_2^+	4.55	1.94	1.73	0.09
13	CH^+	0.87	1.24	0.65	0.04
12	C^+	0.16	0.90	0.08	0.04
3	H_3^+	0.15	0.04	0.01	
2	H_2^+	0.30	0.42	0.19	
1	H^+	1.20	3.08	1.09	

ных сечениях процессов фрагментации, происходящих при потере электрона молекулами изобутана в результате захвата одного электрона ионами H^+ , He^{2+} и Ar^{6+} и ионизации электронами с энергией 50 eV [13]. Как и в случае молекулы бутана, потеря одного электрона молекулой изобутана приводит с высокой вероятностью к фрагментации образовавшегося молекулярного иона, и различия в масс-спектрах ионов отдачи незначительны для различных налетающих ионов.

Относительная вероятность образования молекулярного иона $C_4H_{10}^+$ (табл. 3 и 4) для молекулы бутана примерно в два раза выше, чем для изобутана. Основной по величине пик в масс-спектрах для изобутана также соответствует образованию иона $C_3H_7^+$ ($m/q = 43$) и обусловлен процессом отрыва нейтрального фрагмента CH_3 , причем если отрыв метиловой группы от иона бутана, как обсуждалось выше, требует изомеризации заряженного фрагмента, чтобы получить наиболее низ-

лежащую по энергии конфигурацию $C_3H_7^+$, то в случае изобутана эта конфигурация получается просто при разрыве одной из C—C-связей [11]. Несмотря на это относительные вероятности образования ионов $C_3H_7^+$ при фрагментации ионов бутана и изобутана близки по величине.

Вероятность образования иона-фрагмента $C_3H_6^+$ ($m/q = 42$), возникающего в результате отрыва молекулы метана или нейтрального фрагмента CH_3 и одного атома водорода (процессы 6 и 7 в табл. 2), при фрагментации молекулы изобутана существенно выше, чем при фрагментации молекулы бутана. Анализ результатов исследования поверхности потенциальной энергии ионов $C_4H_{10}^+$, выполненный в работе [11], показывает, что в отличие от иона изобутана на потенциальной поверхности основного состояния иона бутана не существует пути реакции для прямого удаления молекулы метана из этого молекулярного иона. В работе [11] был пред-

ложен механизм процесса фрагментации, связанный с изомеризацией иона бутана и формированием промежуточной молекулярной структуры, в которой происходит перераспределение атомов водорода и отрыв молекулы метана.

Наиболее существенное отличие в фрагментации ионов бутана и изобутана наблюдается в процессах, связанных с образованием фрагментов второй группы $C_2H_n^+$. Как видно из приведенных данных, в случае молекулы изобутана наиболее вероятен процесс образования иона $C_2H_3^+$, а не деление молекулы пополам с образованием иона $C_2H_5^+$, как это наблюдалось для молекулы бутана. Расчеты энергий реакций для бутана и изобутана дают очень близкие значения для одинаковых процессов фрагментации (табл. 2). Очевидно, что для объяснения наблюдаемых различий надо рассматривать пути реакции и учитывать особенности, связанные с необходимостью перераспределения атомов в процессе фрагментации молекулы. Например, если для осуществления процесса 13 с образованием иона $C_2H_5^+$ в случае линейной молекулы бутана происходит лишь разрыв центральной связи C—C, то в случае изобутана, как видно из рис. 1, для осуществления этого процесса должен произойти разрыв двух C—C-связей с перераспределением атомов водорода между образующимися фрагментами и образованием новой связи C—C. С этой точки зрения, более вероятным представляется процесс 14 с образованием помимо иона $C_2H_5^+$ двух нейтральных фрагментов, хотя он и требует существенно более высокой энергии, чем 13. Тем не менее малую вероятность осуществления процесса 14 нельзя объяснить только его высокой энергией. Действительно, как видно из табл. 4, при фрагментации однозарядного иона изобутана основным по величине пиком в спектрах ионов отдачи в группе ионов $C_2H_n^+$ является $C_2H_3^+$. Образование фрагмента $C_2H_3^+$ может быть связано с большой группой процессов, часть которых, наиболее вероятная с энергетической точки зрения, приведена в табл. 2 (процессы 17–19). Однако если в анализе вероятности процессов основываться только на энергии реакции, то, как видно из табл. 2, наиболее вероятным должен был бы быть не один из этих процессов, а имеющий минимальную энергию в группе $C_2H_n^+$ процесс 16, в котором происходит образование иона $C_2H_4^+$ и молекулы этана. Однако, как видно из табл. 4 и рис. 3, образование иона $C_2H_4^+$ при диссоциации иона изобутана менее вероятно, чем $C_2H_3^+$, по-видимому, вследствие того что процесс 16 требует перегруппировки атомов водорода.

Многозарядные молекулярные ионы

Относительные сечения захвата различного числа электронов ионами Ar^{6+} и He^{2+} приведены в табл. 5 и, как видно из приведенных данных, вероятности образования промежуточных однозарядных и многозарядных молекулярных ионов являются величинами одного

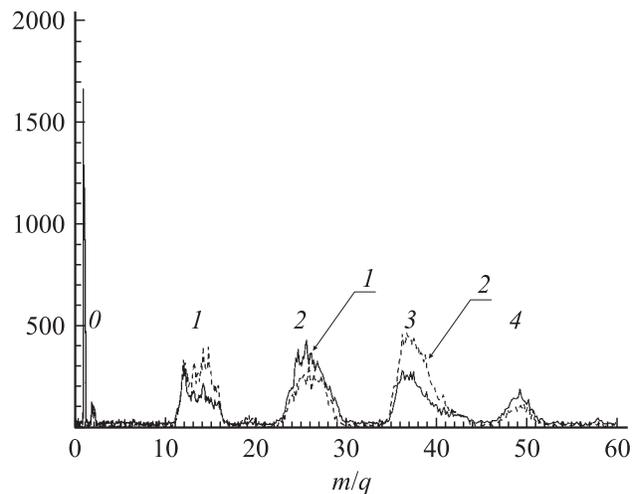


Рис. 4. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате двух электронов ионами He^{2+} у молекул бутана (кривая 1) и изобутана (кривая 2). Цифрами $k = 0-4$ показано положение групп фрагментов $C_kH_n^+$. Спектры приведены к одинаковому полному интегралу.

порядка, а их отношения мало различаются для обоих изомеров бутана.

Масс-спектры ионов, образующихся при захвате двух электронов ионами He^{2+} у молекул бутана и изобутана, приведены на рис. 4. Как видно из приведенных данных, спектр ионов отдачи состоит из пяти основных групп ионов $C_kH_n^+$ ($k = 0-4$), так же как и в случае процесса захвата одного электрона. Однако вследствие значительной начальной кинетической энергии заряженных фрагментов многозарядного молекулярного иона, разлетающихся в результате их кулоновского взаимодействия, пики в масс-спектрах, принадлежащие одной группе, но содержащие разное число атомов водорода, уширены и поэтому не разрушаются. Особенно большими начальными энергиями обладают ионы с наименьшими массами — H^+ и H_2^+ .

В табл. 6 приведены относительные сечения образования различных фрагментов молекулярных ионов бутана и изобутана, образующихся при захвате двух электронов ионами He^{2+} и Ar^{6+} . Там же указаны те значения m/q , при которых находятся максимумы пиков, соответствующие

Таблица 5. Относительные сечения процессов захвата электронов у молекул

Ar^{6+}	$n-C_4H_{10}$, %	$i-C_4H_{10}$, %	He^{2+}	$n-C_4H_{10}$, %	$i-C_4H_{10}$, %
$s = 1$	59.3	57.3	$s = 1$	86.5	84.7
$s = 2$	22.9	23.6	$s = 2$	13.5	15.6
$s = 3$	17.8	10.6			
$s = 4$	He измерялось	8.5			

Примечание: s — число захваченных электронов, т.е. заряд промежуточного молекулярного иона, образовавшегося в результате столкновения с налетающими ионами Ar^{6+} и He^{2+} .

Таблица 6. Относительные сечения образования групп ионов-фрагментов, содержащих определенное количество атомов углерода ($C_kH_n^+$, $k = 0-4$) и различное число атомов водорода, при захвате двух электронов у молекул бутана и изобутана ионами He^{2+} и Ar^{6+} (в % от полного сечения захвата двух электронов)

	$He^{2+} \rightarrow He$			$Ar^{6+} \rightarrow Ar^{4+}$		
	m/q^*	<i>n</i> -butane	<i>i</i> -butane	m/q^*	<i>n</i> -butane	<i>i</i> -butane
$C_4H_n^+$	49	5.87	4.24	49.5	5.96	3.16
$C_3H_n^+$	37	19.28	27.21	38	16.88	25.92
$C_2H_n^+$	26	28.03	14.97	26.5	32.04	19.45
$C_3H_n^{2+}$	19		1.58	19.5	нет*	4.27
CH_n^+	14	18.09	23.17	14	17.91	28.01
H_3^+	3		0.21	3		0.53
H_2^+	2	1.43	2.96	2	2.76	2.42
H^+	1	27.29	25.64	1	24.45	16.23

Примечание: * положение максимума групп ионов-фрагментов.

Таблица 7. Относительные сечения образования различных фрагментов при захвате *s* электронов у молекул бутана и изобутана ионами Ar^{6+} (в % от каждого полного сечения захвата *s* электронов)

	m/q		<i>n</i> -butane $s = 3$	<i>i</i> -butane $s = 3$	<i>i</i> -butane $s = 4$
	$s = 3$	$s = 4$			
$C_4H_n^+$	48		3.00	1.72	
$C_3H_n^+$	36		10.38	14.93	7.08
$C_2H_n^+$	24		24.39	14.83	15.24
$C_3H_n^{2+}$	19		нет	0.58	нет
CH_n^+	12		19.66	28.12	35.10
H_3^+	3			0.04	
H_2^+	2	1.17		1.91	0.63
H^+	1		41.40	37.87	41.94

ющих группам ионов $C_kH_n^+$. Как следует из приведенных данных, при фрагментации двухзарядных ионов бутана и изобутана образующиеся фрагменты сохраняют помимо атомов углерода преимущественно один или два атома водорода.

Так же как и в случае процесса одноэлектронного захвата, спектры фрагментов, образующихся при захвате двух электронов ионом Ar^{6+} , имеют много общего со спектрами фрагментов, образовавшихся при захвате двух электронов ионами He^{2+} , т.е. основные каналы процесса фрагментации двухзарядного молекулярного иона практически не зависят от способа его создания (табл. 6). Однако при захвате двух электронов у молекул изобутана ионами Ar^{6+} с заметной вероятностью осуществляется процесс, в котором образуются двухзарядные ионы $C_3H_n^{2+}$. При захвате большего числа электронов этот ион уже не образуется, вероятно, из-за значительной энергии возбуждения промежуточного молекулярного многозарядного иона и его фрагментации. Следует ожидать, что благодаря наличию большего числа

конечных электронных состояний у иона Ar^{4+} , чем у атома He, которые могут заселяться в процессе захвата двух электронов у молекул, значительную вероятность могут иметь такие каналы процесса захвата ионами Ar^{6+} , при которых возбуждение промежуточного двухзарядного иона изобутана минимально. Действительно, образование двухзарядных ионов $C_3H_n^{2+}$ наблюдалось нами также при захвате двух электронов у молекул пропана, причем тоже со сравнительно высокой вероятностью и с более низкой — при захвате двух электронов ионами He^{2+} .

Фрагментация промежуточных молекулярных ионов, образующихся при захвате более двух электронов, сопровождается образованием большого количества протонов, кинетическая энергия которых растет с ростом зарядности промежуточного иона. Кроме того, происходит уменьшение числа атомов водорода в ионах-фрагментах, в результате чего максимумы пиков групп $C_kH_n^+$ (рис. 5) находятся в области масс, соответствующих углеродным кластерам C_k^+ ($k = 1-4$). При этом, как видно из табл. 7, вероятность образования кластера C_4^+ при фрагментации иона бутана $C_4H_{10}^{3+}$ примерно в два раза выше, чем аналогичного иона изобутана (табл. 7). Образование углеродных кластеров $C_3^+ - C_7^+$ при диссоциативной ионизации различных органических молекул наблюдалось также в работе [18]. Ясно, что процессы диссоциации, сопровождающиеся образованием многоатомных углеродных комплексов, не содержащих атомов водорода, энергетически менее выгодны, чем диссоциация на несколько молекулярных ионов и радикалов. Достаточно высокая вероятность образования многоатомных углеродных комплексов является свидетельством того, что не только необходимые затраты энергии определяют вероятности процессов фрагментации ионов многоатомных молекул.

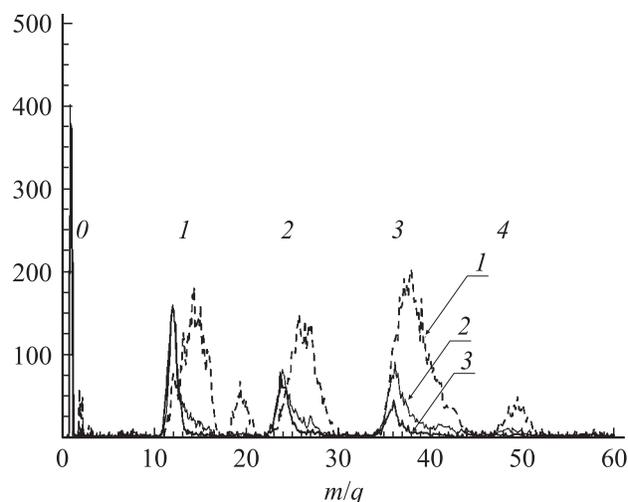


Рис. 5. Масс-спектры ионов, образующихся при захвате ($1 - s = 2, 2 - 3, 3 - 4$) электронов ионами Ar^{6+} у молекул изобутана. Цифрами $k = 0-4$ указано положение групп фрагментов $C_kH_n^+$. Спектры нормированы на относительные полные сечения образования ионов $Ar^{(6-s)+}$.

Выводы

Экспериментальные исследования фрагментации ионов бутана и изобутана, образующихся при захвате у соответствующих молекул одного или нескольких электронов, показали, что существует достаточно сильная зависимость исследованных процессов от геометрии исходной молекулы. Для однозарядных молекулярных ионов $C_4H_{10}^+$, образующихся при захвате одного электрона у молекул мишени, особенно сильно эта зависимость проявляется в вероятности образования ионов-фрагментов, содержащих два атома углерода $C_2H_n^+$ ($n = 3-5$). Было показано, что основные по величине сечения каналы процесса фрагментации однозарядных ионов $C_4H_{10}^+$ слабо зависят от способа ионизации молекулы. Относительные вероятности образования отдельных фрагментов в основном коррелируют с энергией их связи в молекулярном ионе $C_4H_{10}^+$. При этом заметную роль играют и другие факторы, такие как необходимость перегруппировки атомов, необходимой для образования ряда зарегистрированных ионов-фрагментов, и число связей, разрывающихся в процессе фрагментации. Вопрос о механизме перегруппировки атомов водорода при фрагментации однозарядных молекулярных ионов бутана, существование которой подтверждается экспериментальными данными настоящей работы, требует изучения пути реакции, в том числе и возможных энергетических барьеров вдоль координаты реакции, что предполагается выполнить отдельно. Хорошее согласие расчетов потенциалов ионизации с экспериментальными данными свидетельствует о надежности использованных методов получения расчетных характеристик молекул и их ионов.

Список литературы

- [1] *Lopes A.P., Bettega M.H.F., Lima M.A.P.* et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2004. Vol. 37. P. 997–1012.
- [2] *Scully W.J., Senthil V., Wyer J.A.* et al. // Phys. Rev. A. 2005. Vol. 72. P. 030 701(R).
- [3] *Sanders J.W., Varghese S.L., Fleming C.H.* et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. P. 3835–3846.
- [4] *Shulz-Ertner D., Nikoshyan A., Thilmann C.* et al. // Int. J. Radiat. Oncology Biology Physics. 2004. Vol. 58. P. 89.
- [5] *Nikoshyan A., Shulz-Ertner D., Didiger B.* et al. // Int. J. Radiat. Oncology Biology Physics. 2004. Vol. 58. P. 631.
- [6] *Hayashi M.* // National Inst. for Fusion Science Report. NIFST-DATA-90. 2004. P. 124.
- [7] *Motohashi K., Tsurubuchi S.* // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. P. 1811–1833.
- [8] *Osipov T., Cocke C.L., Prior M.H.* et al. // Phys. Rev. Lett. 2003. Vol. 90. P. 233 002.
- [9] *Afrosimov V.V., Basalaev A.A., Fastrup B.* et al. // J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys. 2003. Vol. 36. P. 1991–2000.
- [10] Handbook of Chemistry and Physics / Ed. by D.R. Lide. 80th Ed. 1999–2000.
- [11] *Olivella S., Sole A., McAdoo D.J.* et al. // J. Am. Chem. Soc. 1994. Vol. 116. P. 11 078–11 088.
- [12] NIST Chemistry WebBook//<http://webbook.nist.gov/chemistry>

- [13] NIST Mass Spectral Search Program//<http://chemdata.nist.gov>
- [14] *Wang P., Vidal C.R.* // Chem. Phys. 2002. Vol. 280. P. 309–329.
- [15] *Griffin L.L., Traeger J.C., Hadson C.E.* et al. // Int. J. of Mass Spectr. 2002. Vol. 217. P. 23–44.
- [16] *Walch B., Cocke C.L., Voelpel R.* et al. // Phys. Rev. Lett. 1994. Vol. 72. P. 1439–1442.
- [17] *Афросимов В.В., Басалаев А.А., Белик В.П.* и др. // ЖТФ. 1998. Т. 68. С. 12–14.
- [18] *Fura A., Turecek F., McLafferty F.W.* // Int. J. of Mass Spectr. 2002. Vol. 217. P. 81–96.